Ausführliche Untersuchung

der

Nitrouvitinsäuren

sichere Bestimmung ihrer Beziehungen zu den beiden

Oxyuvitinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

einer hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Gustav Müller

aus Wien.

Rostock.

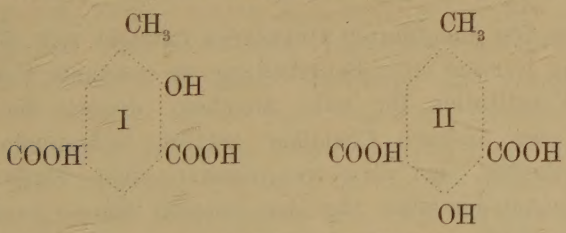
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1890.

Referent: Privatdocent Dr. **Töhl.**

Die Uvitinsäure erregte bei ihrer Entdeckung durch Finck[1]) in Folge ihrer eigenthümlichen Entstehung aus brenztraubensaurem Baryt allgemeines Interesse. Ihre Constitution wurde erst klar, als Bayer[2]) nachwies, dass die von Fittig und Furtenbach[3]) durch Oxydation von Mesitylen erhaltene Mesidinsäure mit derselben identisch sei. Hiemit war auch ein Weg zu ihrer Darstellung bekannt worden, und dieser Umstand regte das Studium ihrer Derivate an.

Böttinger[4]) erhielt durch Nitrirung zwei isomere Nitrouvitinsäuren und durch deren Reduction die entsprechenden Amidosäuren. Endlich verwandelte er letztere nach der Griess'schen Methode in die Oxyuvitinsäuren. Aus Wahrscheinlichkeitsgründen nahm er für die α-Derivate die Formel I, für die β-Derivate die Formel II an.



Andere Forscher suchten die Derivate, analog der Bildung der Uvitinsäure, durch Oxydation der Derivate des Mesitylens zu erhalten.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. 122, 132.
[2]) Zeitschrift für Chemie. 1868, 119.
[3]) Annalen der Chemie und Pharm. 147, 292.
[4]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 9, 804.
Annalen der Chemie und Pharm. 189, 171.

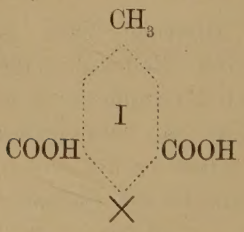
Hall und Remsen[1]) erhielten bei der Oxydation des Mesitylensulfamids mit Chromsäure eine Sulfaminuvitinsäure und aus dieser eine Oxyuvitinsäure.

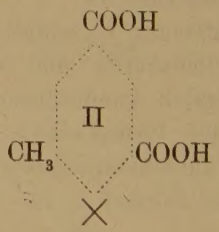
Jacobsen[2]) erhielt durch Schmelzen von mesitylenschwefelsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd die Diorthooxyuvitinsäure.

Durch Oxydation von Mesitylensulfamid erhielt derselbe beide Sulfaminuvitinsäuren[3]) und aus diesen die Sulfouvitinsäuren.[4])

Endlich erhielt er die Orthoparaoxyuvitinsäure[5]) durch Schmelzen von Orthoparasulfaminuvitinsäure mit Kaliumhydroxyd.

Die symetrische Structur der Uvitinsäure lässt nur zwei mögliche Monoderivate zu und zwar die Diorthonach I und die Orthopara- nach II.





Von den angeführten Oxysäuren entzieht sich die von Hall und Remsen jeder Beurtheilung, da genannte Forscher keine Constitution für selbe angeben. Jedoch die Oxysäuren der anderen Chemiker zeigten bedeutende Verschiedenheiten, und diese veranlassten einen Streit über die Identität der einen oder der anderen Säure. Jacobsen, der, als Böttinger seine beiden Oxysäuren veröffentlichte, eben erst die Diorthosäure dargestellt hatte, glaubte auf

---

[1]) American chemical journal. 2, 136.
Jahresber. über Chemie u. Physik. 1880, 923.
[2]) Annalen der Chemie und Pharm. 195, 287.
[3]) „ „ „ „ „ 206, 180.
[4]) „ „ „ „ „ 206, 185.
[5]) „ „ „ „ „ 206, 188.

Grund mancher übereinstimmender Eigenschaften deren Identität mit der β-Säure Böttinger's anzunehmen. Erst später stellte er die Orthoparaoxysäure dar und mit der Erkenntniss derselben schwand auch obige Annahme, denn nichts war wahrscheinlicher, als dass beide Säuren Böttingers mit seiner Diorthosäure identisch wären. Zu diesem Schlusse fühlte er sich um so mehr berechtigt, als er aus seinen Untersuchungen die vollste Ueberzeugung über die Reinheit seiner Säuren gewann, ausserdem ermittelte er durch Abspaltung der Kresole deren Constitution und lieferte durch Darstellung der Ester und genaue Untersuchung der Salze eine hinreichende Charakteristik.

Böttinger, dem augenscheinlich nur geringe Mengen zu Gebote standen, hatte dies vollständig unterlassen, und nur der einzige Umstand, dass die eine Nitrosäure in der Hauptmenge erhalten wurde, war massgebend für die Annahme ihrer Constitution. Die Identität der β-Säure mit der Diorthosäure bestritt er, indem diese einen verschiedenen Schmelzpunkt zeige und er gerade diese Säure ohne Schwierigkeit in reinem Zustande erhalten konnte. Nicht mit eben solcher Sicherheit konnte er dies bezüglich der zweiten Säure behaupten. Eine abermalige Untersuchung und eine verbesserte Darstellungsweise[1]) sollen ihm endlich auch in dieser Beziehung alle Zweifel benommen haben. Durch die weiteren Einwendungen Jacobsen's sah er sich dennoch bewogen, von dieser Meinung abzustehen; hingegen trat er jetzt für die Identität der α-Säure mit der Diorthosäure ein. Die Gründe hierfür sind nicht veröffentlicht worden und wie Jacobsen[2]) selbst mittheilt, geschah dies blos auf brieflichem Wege. Wohl stimmen diese zwei Säuren in ihren Löslichkeitsverhältnissen und Krystallformen nahezu überein, hingegen differiren sie in den Schmelzpunkten um etwa 50—60°.

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 13, 2345, 1934.
[2]) „ „ „ „ „ 13, 2053.

Diese Identitätsannahme steht jedoch im Widerspruche mit der angenommenen Constitution der Nitrosäuren, und endlich spricht auch dagegen die sich daraus ergebende nothwendige Folgerung bezüglich der Identität der zwei anderen Säuren, nämlich der β- und der Orthoparasäure. Diese bieten in ihren Eigenschaften nicht ein einziges gemeinsames Merkmal, denn Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt sind verschieden.

Die β-Säure schmilzt bei 220° unter lebhafter Zersetzung, krystallisirt in langen Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ziemlich leicht löslich sind.

Die Orthoparasäure hingegen schmilzt bei 290°, krystallisirt niemals in Nadeln, sondern in mikroskopischen derben Rhomboidern, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem äusserst schwer löslich. Später theilte Böttinger[1]) die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes des Methylesters der α-Säure mit dem der Diorthosäure mit, aber nähere Angaben über Schmelzpunkt und andere Eigenschaften der durch Verseifen wiedergewonnenen Säure fehlen vollständig. Die Frage der Identität oder Nichtidentität der zwei Säuren blieb hierdurch noch offen, denn weder Wahrscheinlichkeitsgründe noch irgendwelche Thatsachen konnten von beiden Seiten angeführt werden. Wie schon erwähnt, war sich Jacobsen der Reinheit seiner zwei Oxysäuren vollständig bewusst; jedoch der Umstand, dass die beiden Säuren Böttinger's mit der Diorthosäure in manchen Eigenschaften übereinstimmten, liess manche Zweifel über die Reinheit der Säuren von Böttinger aufkommen. Da aber diese durch Umwandlung der durch Nitriren erhaltenen Nitrosäuren dargestellt wurden, so war auch die Möglichkeit einer Verunreinigung der letzteren nicht ausgeschlossen. Um nun dies zu constatiren und die wirklichen Beziehungen

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 13, 2345.

der Nitrouvitinsäuren zu den entsprechenden Oxysäuren festzustellen, unternahm ich auf Veranlassung Jacobsen's nachfolgende Untersuchung.

Darstellung der Uvitinsäure.

Die Oxydation des Mesitylens mit Salpetersäure liefert nur spärliche Ausbeute an Uvitinsäure, dagegen entsteht in reichlicher Menge die Mesitylensäure und aus dieser gewann ich durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium die Hauptmenge. Die Oxydation beschränkt sich nicht allein auf die Bildung der Uvitinsäure, sondern Isophtalsäure, offenbar bedingt durch Carboxylabspaltung aus der hierbei gebildeten Tremesinsäure, tritt stets als Nebenproduct auf. Da diese nicht unerhebliche Verluste bedingte, war ich bemüht, deren Bildung zu vermeiden. Einhaltung von Temperaturen unter 50° und verschiedene Dauer der Einwirkung ergaben negative Resultate. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur fielen günstiger aus, jedoch erforderten selbe in Folge der allmäligen Zugabe von übermangansaurem Kalium viel Zeit. Rascher und sicherer vollzieht sich die Oxydation, wenn man die entsprechenden Lösungen kalt mengt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, aber auch in diesem Falle dürfen nur kleine Mengen der Oxydation unterworfen werden.

Zweckmässig verfährt man auf folgende Art:

Je 5 gr reiner Mesitylensäure wurden in schwach alkalischer Lösung mit einer Lösung von 7—8 gr übermangansaurem Kalium in 200 gr Wasser gemengt und stehen gelassen. Schon nach 16—20 Stunden tritt volle Entfärbung ein und 60—70% der angewandten Mesitylensäure ist in Uvitinsäure übergeführt. Aus dieser alkalischen Lösung wird das Säuregemenge durch Salzsäure gefällt und die unangegriffene Mesitylensäure mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die so gewonnene Uvitinsäure war reiner als jene aus Mesitylen und zeigte einen ganz constanten Schmelzpunkt von 288°.

Nitrouvitinsäuren.

Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die Uvitinsäure ist eine heftige, gelangt aber alsbald zum Stillstand, indem die gebildeten Nitrosäuren in Folge ihrer Unlöslichkeit in dem Nitrirungsmittel den weiteren Angriff auf die Muttersubstanz verwehren. Nur kleine Mengen gelingt es auf diese Art zu nitriren. Die Anwendung von Salpeterschwefelsäure beseitigt diesen Uebelstand nicht, und die Unterstützung durch Wärme hat auch nicht den gewünschten Erfolg. Ausserdem hat selbe secundäre Prozesse, als: Oxydation und Carboxylabspaltung zur Folge und hierdurch werden nicht geringe Verluste bewirkt.

Ich machte von der Eigenschaft der Uvitinsäure, sich in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, Gebrauch und führte die Nitrirung in diesem Lösungsmittel ohne Schwierigkeit aus. 50—60 gr Uvitinsäure wurden in 200 gr Schwefelsäure gelöst und in diese Lösung allmälig rauchende Salpetersäure eingetragen. Die Reaction entbindet wenig Wärme; jedoch ist die Anwendung einer Kältemischung zu empfehlen. Die anfangs rothbraune Lösung wird in dem Masse, als man Salpetersäure einträgt, heller, später trübt sich selbe mehr und mehr, bis durch Ueberschuss von Salpetersäure die Lösung zu einem Brei gesteht.

Diese Nitrirungsmethode kann überall dort, wo die gewöhnlichen Methoden versagen und die Substanz in Schwefelsäure löslich ist, mit Erfolg angewendet werden. Namentlich sind es die Polycarbonsäuren, die mehr oder minder diese Eigenschaft besitzen. Die Gefahr einer Carboxylabspaltung ist bei Anwendung dieses sauren Lösungsmittels vollständig vermieden.

Das Reactionsproduct saugt man über Asbest ab, löst den Niederschlag in so viel heissem Wasser, als zur Lösung nur nothwendig ist, auf. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich ein Gemenge einer leicht und einer schwer löslichen Säure aus. Die weitere Umkrystallisirung

bewirkt man nur aus sehr verdünnten Lösungen. Dieselben sind gewöhnlich durch ölige Nebenproducte getrübt, und zur Entfernung dieser lässt man die Krystalle auf einer porösen Thonplatte eintrocknen und wiederholt diese Operation nach jeder Fractionirung, bis endlich klare Lösungen erhalten werden. Ganz in derselben Weise operirt man mit der ersten als auch den späteren Mutterlaugen. Die letzten Antheile sind jedoch schwer zu gewinnen, da eben in diesen die öligen Nebenproducte angehäuft sind. Die leicht lösliche Säure gewinnt man daraus, indem man die Mutterlaugen zur Trockene eindampft und den Rückstand in wenig Eisessig löst. Beim Erkalten scheidet sich selbe in wohlausgebildeten Krystallen aus, während die Mutterlauge die schwer lösliche Nitrosäure und die öligen Nebenproducte enthält. Die Trennung dieser beiden ist mit Schwierigkeiten verbunden, jedoch ganz rein erhält man aber die entsprechende Amidosäure daraus. So gelingt es durch fractionirte Krystallisation, zwei ganz verschiedene Säuren, von denen die leichtlösliche in der Hauptmenge vorkommt, zu erhalten. Welchen Ursachen die öligen Producte ihre Entstehung verdanken, ist mir nicht bekannt, nur so viel kann ich constatiren, dass bei Nitrirung der aus Mesitylen gewonnenen Säure sie in reichlicherem Masse entstehen als bei der aus Mesitylensäure gewonnen. Sie sind mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, lösen sich in Wasser leicht auf und scheinen einen Säurecharakter zu besitzen, jedoch könnte derselbe durch einen Gehalt von gelösten Nitrosäuren bedingt sein. Böttinger vermuthete in ihnen eine Dinitrouvitinsäure, jedoch wird kaum anzunehmen sein, dass diese flüssig ist.

Diorthonitrouvitinsäure: C_6H_2 (CH_3 (1), $COOH$ (3), $COOH$ (5), NO_2 (4))

So nenne ich die leicht lösliche Säure, die zugleich

das Hauptproduct der Nitrirung ist. — Dieselbe krystallisirt in monoklinen Tafeln, die, aus verdünnten Lösungen gewonnen, oft eine Länge von 1—2 cm zeigen. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich selbe mehr in prismatischen Nadelformen aus. Sie schmilzt bei 253°, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, unlöslich in Benzol und dessen Homologen, schwer löslich in Eisessig. Von Alkohol und Aether wird sie sehr leicht aufgenommen. Aus verdünnten weingeistigen Lösungen gewonnen, verwittert sie sehr leicht an der Luft.

Die Salze dieser Säure sind gar nicht krystallinisch zu erhalten. Ich versuchte das Barium-, Calcium- und Kaliumsalz darzustellen.

Die Lösungen trüben sich beim Eindampfen und geben als Rückstand ein undeutlich krystallinisches Pulver. Bei dem Versuche, dieses zur Lösung zu bringen, zeigte es sich schwer löslich, und einmal gelöst, schied es sich beim Erkalten nicht wieder aus. Versetzt man die wässerige Lösung der Diorthonitrosäure mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der in Eisessig löslich, in kochendem Wasser unlöslich ist.

Der **Dimethylester:** C_6H_2 (CH_3 (1), $COO\,CH_3$ (3), $COO\,CH_3$ (5), NO_2 (4))

erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung, krystallisirt aus Methylalkohol in derben Prismen und schmilzt bei 178°.

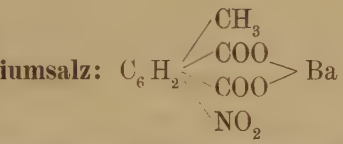
Orthoparanitrouvitinsäure:

C_6H_2 ($COOH$ (1), $COOH$ (3), CH_3 (5), NO_2 (4))

Diese krystallisirt in zu compacten Drusen vereinigten

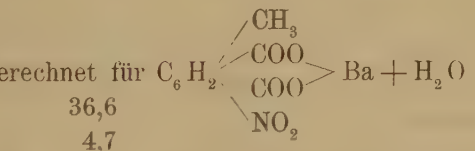
Nadeln, schmilzt bei 271°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich. in heissem schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Benzin, Chloroform, Benzol und dessen Homologen. Die aus wässerigen Lösungen gewonnenen Krystalle sind an der Luft beständig.

Die Salze zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die der Diorthonitrosäure.

Das **Bariumsalz:** 

wurde erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Barium. In dem Masse, als man die Lösung eindampft, scheidet sich selbes in Form von dünnen Blättchen aus, welche an der Luft eine röthliche Farbe annehmen. Beim Auflösen in Wasser zeigte es eine bedeutende Schwerlöslichkeit, jedoch einmal gelöst, schied es sich nicht aus, war also in heissem und kaltem Wasser gleich löslich.

0,2817 gr verloren durch Trocknen bei 150° 0,0143 $H_2O = 5{,}2\%$ und gaben 0,1728 Ba SO_4 entsprechend 0,1016 Ba = 36,1%.

Gefunden:	Berechnet für 
Ba = 36,1	36,6
H_2O = 5,2	4,7

Das Calciumsalz lieferte beim Eindampfen mikroskopische Nadeln, die beim Versuche der Umkrystallisirung nicht wieder in dieser Form erhalten werden konnten.

Eine wässerige Lösung der freien Säure giebt mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen krystallinischen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich, in heissem Wasser schwer löslich ist.

Der **Dimethylester:** C_6H_2 (CH_3 (5), $COOCH_3$ (1), $COOCH_3$ (3), NO_2 (4))

krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen glänzenden Blättchen von rhomboidenartigem Habitus. Er schmilzt bei 110°, ist in Methylalkohol leicht, in Wasser unlöslich.

Amidouvitinsäuren.

Durch Reduction der Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure gelingt es, dieselben in Lösung zu bringen, jedoch beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz der Amidosäure vollständig aus. Verdünnt man mit Wasser, so zersetzt sich das salzsaure Salz direct in die freie Amidosäure und Salzsäure. Ein analoges Verhalten der Amidosäuren scheint noch nicht bekannt zu sein. Diese abnorme Zersetzbarkeit des Zinndoppelsalzes und der salzsauren Amidosäure ist offenbar durch die geringe Basicität dieser Säuren bedingt. Der Eintritt einer NH_2-Gruppe in den Benzolkern vermag eben dem durch zwei Carboxylgruppen bedingten sauren Charakter das Gleichgewicht zu halten. Dass ein analoger Fall bei zwei- und mehrbasischen Säuren nicht bekannt ist, verleitet nun zu der Ansicht, dass eben die symetrische Structur diese Thatsachen zu bedingen scheint. Hierfür spricht auch der Umstand, dass beide Amidosäuren diese Eigenschaft in ungeschwächtem Masse besitzen und demzufolge die relative Ortsstellung der NH_2-Gruppe gegen eine Carboxylgruppe nicht alterirend wirkt.

Diorthoamidouvitinsäure: C_6H_2 (CH_3 (1), $COOH$ (3), $COOH$ (5), NH_2 (4))

Löst man die Diorthonitrouvitinsäure in möglichst wenig Wasser auf und fügt eine Lösung von Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure hinzu, so scheidet sich die freie

Amidosäure als ein gelbes krystallinisches Pulver aus. In der Zinnchloridlösung bleiben, falls kein bedeutender Ueberschuss von Zinnchlorür angewendet wurde, nur geringe Spuren gelöst. Durch Auflösen in Alkohol und Verdünnen mit Wasser fällt die freie Säure in mikroskopischen Nadeln aus. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Benzin, Chloroform, Benzol und dessen Homologen. In geringen Spuren ist sie auch in Wasser löslich, in angesäuertem Wasser nimmt die Löslichkeit bedeutend zu. Alle Lösungen zeigen eine prachtvolle blaue Fluorescenz. Diese ist der Säure specifisch eigen, und meine Vermuthung, dass selbe durch Verunreinigung bedingt sei, fand ich nicht bestätigt, denn weder durch Thierkohle noch durch übermangansaures Kalium konnte ich selbe zerstören. Eine ähnliche Farbenerscheinung ist nur bei der Amidoterrephtalsäure bekannt. Die alkalischen Lösungen sind gelb und zeigen eine blaue Oberflächenfarbe. Durch Salzsäure und Schwefelsäure kann die Amidosäure aus diesen Lösungen gefällt werden. Sie schmilzt bei 290° unter gänzlicher Verflüchtigung.

Das **salzsaure Salz:** C_6H_2 CH_3 (1), $COOH$ (3), $COOH$ (5), NH_2HCl (4)

wird erhalten, wenn man die Amidosäure in mässig verdünnter Salzsäure löst. Schon während des Erkaltens scheidet sich selbe in langen weissen Nadeln aus. Saugt man ab und breitet es auf einer porösen Thonplatte aus, so erhält man es ganz weiss. An der Luft, sowie auch durch Wasser wird das Salz unter Zersetzung gelb, und nach längerem Liegen ist man nicht mehr im Stande, Chlor nachzuweisen. Die Analyse der auf Thonplatten getrockneten Säure ergab folgende Daten:

0,2884 gr. Substanz gaben 0,1790 Ag Cl = 0,044 Cl = 15,25.

Gefunden: 15,25%. Berechnet: 15,34%.

Das schwefelsaure Salz wird auf analoge Weise erhalten und krystallisirt ebenfalls in langen Nadeln, die auf Thonplatten getrocknet, ganz weiss erhalten werden. Im Uebrigen zeigt es dieselbe Unbeständigkeit an der Luft und gegen Wasser.

Der **Dimethylester:** C_6H_2 (CH_3 (1), $COOCH_3$ (3), $COOCH_3$ (5), NH_2 (4))

krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in spiesslangen Nadeln, ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und schmilzt bei 145°.

Orthoparaamidouvitinsäure: C_6H_2 ($COOH$ (1), $COOH$ (3), CH_3 (5), NH_2 (4))

Die Darstellung erfolgt nach der bei der Diorthoamidosäure angegebenen Methode. Sie scheidet sich im Gegensatze zu ihrer Isomeren als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt dieselbe in langen, etwas röthlich gefärbten Nadeln aus. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach röthliche Fluorescenz. Von Aether wird sie leicht aufgenommen, dagegen ist sie in Wasser, Benzol und dessen Homologen unlöslich.

Die salz- und schwefelsaure Amidosäure erhält man durch Kochen mit mässig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Beide krystallisiren in langen weissen Nadeln, die an der Luft und durch Wasser eine röthliche Farbe annehmen, indem selbe in die freie Amidosäure umgewandelt werden.

Sie schmilzt bei 292° und verflüchtigt sich hierbei vollständig.

Der **Dimethylester:** C_6H_2 ($COOCH_3$ (1), $COOCH_3$ (3), CH_3 (5), NH_2 (4))

krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen glänzenden Nadeln, ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und schmilzt bei 108—110°.

Oxyuvitinsäuren.

Die Umwandlung der Amidosäuren in die Oxysäuren ist durch deren Schwerlöslichkeit in Mineralsäuren erschwert. Man suspendirt selbe in der berechneten Menge Schwefelsäure, verdünnt mit doppeltem Volumen Wasser und trägt eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium ein. Erwärmt man am Wasserbade, so tritt eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein. Um die Reaction zu Ende zu führen, wird zuletzt gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die

Diorthooxyuvitinsäure: C_6H_2 (CH_3 (1), $COOH$ (3), $COOH$ (5), OH (4))

in langen Nadeln aus. Um diese von der gelben Färbung zu befreien, wurden selbe mit concentrirter Salzsäure und Zinn gekocht, über Asbest ohne jeglichen Zusatz von Wasser filtrirt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser werden die nadelförmigen Krystalle fast farblos. Bei 225° tritt eine Erweichung und bei 230° ein Schmelzen unter lebhafter Zersetzung ein. (Jacobsen: Beim langsamen Erhitzen tritt bei 230° theilweise Zersetzung und allmäliges Erweichen ein.) In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem dagegen sehr leicht löslich.

Das Bariumsalz ist leicht löslich und scheidet sich beim Eindampfen als eine gelatinöse Masse aus.

Der **Dimethylester:** C_6H_2 (CH_3 (1), $COO\,CH_3$ (3), $COO\,CH_3$ (5), OH (4))

krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig uud schmilzt bei 79°—80°.

Die **Orthoparaoxyuvitinsäure:** C_6H_2 (CH_3 (5), $COOH$ (1), $COOH$ (3), OH (4))

scheidet sich in dem Masse, als die Stickstoffentwickelung fortschreitet, in undeutlich krystallinischer Form aus. Aus weingeistiger Lösung erhalten, bildet selbe mikroskopische Nadeln, deren Habitus nicht deutlich hervortritt. Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, in kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heissem sehr schwer, ja fast gar nicht löslich. Sie schmilzt unter partieller Zersetzung bei 285°.

(Jacobsen: Beginnt bei 280° zu erweichen, schmilzt bei schnellerem Erhitzen bei 290°.)

Das Bariumsalz ist sehr leicht löslich und scheidet sich aus der stark concentrirten Lösung als eine schmierige Masse aus.

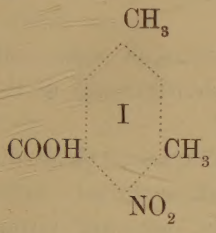
Der **Dimethylester:** C_6H_2 ($COOCH_3$ (1), $COOCH_3$ (3), CH_3 (5), OH (4))

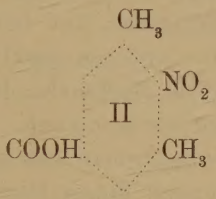
krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in langen Nadeln aus, ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und schmilzt bei 130°. (Jacobsen fand dessen Schmelzpunkt 128°.)

Um die vorher angegebene Constitution der Nitrosäuren und ihrer Derivate zu bestätigen, stellte ich mir nach Schmitz[1]) aus reiner Mesitylensäure die isomeren Nitromesitylensäuren dar und führte selbe durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in Nitrouvitinsäuren über. Sichere Erfolge erzielte ich durch Einhaltung der bei der Darstellung der Uvitinsäure angegebenen Methode; jedoch erforderte die Oxydation in Folge der Anwesenheit der

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. 193, 163.

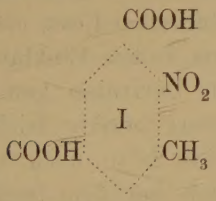
Nitrogruppe eine Zeit von 2—3 Wochen. Die Trennung des Säuregemenges geschah theils durch Destillation, theils durch Fällung der heissen alkalischen Lösungen. Nach der von Schmitz erschlossenen Constitution kommt der α-Nitromesitylensäure die erste und der β-Nitromesitylensäure die zweite der folgenden beiden möglichen Formeln zu:

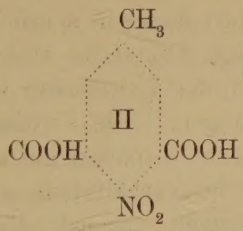




Durch Oxydation der α-Säure entsteht neben geringen Mengen der Diortho- die Orthoparanitrouvitinsäure. Letztere entsteht ausschliesslich aus der β-Nitromesitylensäure.

Nach Ausfällung der letzteren schied sich die Orthoparanitrouvitinsäure aus der kalten Lösung in kleinen Drusen aus und schmolz bei 271°. In Folge ihrer Entstehung aus beiden Säuren kommt ihr die erste, folglich der Diorthonitrouvitinsäure die zweite der folgenden Formeln zu.





Erwägt man nun die Möglichkeit der Identität der sowohl durch directe Nitrirung als auch durch Oxydation der Nitromesitylensäuren erhaltenen Nitrouvitinsäuren mit denen von Böttinger dargestellten, so würde die Krystallisationsfähigkeit und der um nur 4° differirende Schmelzpunkt für die Identität der β-Nitrosäure Böttinger's

mit der Diorthonitrosäure sprechen, allein ein grosser Unterschied tritt in den Eigenschaften der durch Reduction erhaltenen Amidosäuren ein.

Die Diorthoamidosäure schmilzt bei 290°, ihre salzsauren Salze werden an der Luft und auch durch Wasser zersetzt.

Die β-Amidosäure schmilzt um etwa 50° niedriger und ihre Salze sind beständig.

Die anderen zwei Säuren bieten so wenig übereinstimmende Merkmale, dass deren Identität nie in Betracht gezogen werden kann.

Forscht man nun nach der Ursache, welche die Verschiedenheit dieser Derivate bedingt, so bietet vorliegende Untersuchung genug Anhaltspunkte, um auf Grund von Wahrscheinlichkeitsgründen Muthmassungen anzustellen. Wegen der Färbungen, die Böttinger's Oxysäuren mit Eisenchlorid gaben, vermuthete Jacobsen[1]) die Verunreinigung mit Monocarbonsäuren. Zu derselben Annahme könnte man durch das von Böttinger erhaltene Bariumsalz der α-Nitrouvitinsäure verleitet werden. Nach seinen Angaben krystallisirt selbes in langen feinen Nadeln, welche selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind. Ich hingegen konnte weder bei der einen noch bei der anderen Nitrosäure dieses in deutlich krystallinischer Form erhalten, und diese Thatsache steht auch im vollen Einklang mit den bei der Uvitinsäure und ihren Derivaten gemachten Erfahrungen. Die Uvitinsäure liefert bereits leicht lösliche, nicht besonders gut krystallisirte Salze; noch weniger erfreuliche Verhältnisse ergeben sich bei den Derivaten. Sie besitzen zumeist die Eigenschaft, in kaltem und heissem Wasser in gleichem Grade löslich zu sein und scheiden sich während des Eindampfens theils als Krusten,[2])

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 13, 2053.

[2]) Annalen der Chemie und Pharm. 206, 186.

theils als krümmlige[1]) oder gelatinöse[2]) Massen aus. Schliesst man jedoch die Verunreinigung mit substituirten Mesitylensäuren aus, so kann man aus dem Umstande, dass Böttinger im Gegensatz zu meinem Nitrirungsergebniss die α-Säure in der Hauptmenge erhielt, folgern, dass diese zum grössten Theile durch die β-Säure verunreinigt war und die fractionirte Krystallisation nicht gründlich durchgeführt wurde.

Diese Operation bietet im vorliegenden Falle genug Eigenthümlichkeiten, um mit einiger Sicherheit meine Folgerung zu erhärten. Ein Gemenge der rohen Nitrosäuren erwies sich in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr leicht löslich; nimmt man nun die Fractionirung aus mässig verdünnten Lösungen vor, so können zwei auf einander folgende Krystallisationen wohl einen constanten Schmelzpunkt zeigen, aber immerhin werden sich bei genauer Untersuchung zweierlei Krystallformen unterscheiden lassen. Nur aus sehr verdünnten Lösungen erhält man nach tagelangem Stehen einheitliche Krystalle. Saugt man diese ab, so erfolgt öfters schon während dieser Operation eine zweite Ausscheidung, jedoch in Form und Schmelzpunkt von der ersteren verschieden. Bewirkt man nun die weitere Umkrystallisirung aus mässig verdünnten Lösungen, so erhält man immer zweierlei Krystallformen, denn beide Ausscheidungen werden unmittelbar aufeinander folgen und daraus erklären sich die zweierlei Krystallformen, die Böttinger[3]) für seine α-Säure wie folgt beschreibt:

Aus den concentrirten Lösungen scheiden sich die zu Drusen zusammengewachsenen Nadeln aus, denen lange prismatische Krystalle aufsitzen.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. 206, 184.
[2]) „ „ „ „ „ 206, 190.
„ „ „ „ „ 195, 288.
[3]) „ „ „ „ „ 189, 174.

Es scheiden sich anfänglich immer Drusen aus, welchen nach einiger Zeit ausgebildete Krystalle aufwachsen.

Die entsprechende Orthoparanitrosäure bildet ebenfalls Drusen; aber niemals sitzen denselben andere prismatische Krystalle auf.

Eine weitere Bestätigung für die Unreinheit der Nitrosäuren von Böttinger liefern die Eigenschaften seiner Amidosäuren. Beide sind in gelbem Zustande erhalten worden. Hingegen erhielt ich die Orthoparaamidosäure weiss und nur die Diorthoamidosäure gelb. Ausserdem tritt noch eine bedeutende Verschiedenheit des Schmelzpunktes hervor. Endlich gaben bereits die Oxyuvitinsäuren Veranlassung zu einer ähnlichen Muthmassung und inwiefern eine solche gerechtfertigt war, hat bereits Jacobsen hinreichend begründet.